

## DM 5 de Chimie à rendre le mardi 5/11/24

### I- Obtention d'un antiseptique vétérinaire à partir de térébenthine et de diiode

**Données :**

Elément chimique	H	C	O	Na	P	S	Ti	I
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1	12	16	23	31	32	48	127

Constante molaire des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

Température en kelvins :  $T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273$ .

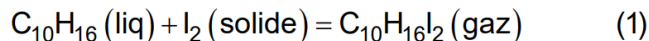
#### Données numériques (supposées indépendantes de la température)

Capacité thermique molaire à pression constante du diiode gazeux :  $c_p (\text{I}_2 (\text{g})) = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de réaction de sublimation du diiode à 20°C :  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ (\text{I}_2) = 62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la térébenthine :  $\rho = 860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Le pinène, principal constituant de la térébenthine, réagit violemment avec le diiode selon la réaction bilan suivante :



La réaction est fortement exothermique et provoque la sublimation du diiode en excès, d'où la formation d'un nuage violacé de diiode gazeux chaud. Cette réaction peut être utilisée pour désinfecter les plaies des ovins : on applique des cristaux de diiode sur la plaie, puis on badigeonne le tout avec de l'essence de térébenthine. Le diiode, une fois sublimé sous l'effet de la réaction, se recondense ensuite dans toutes les anfractuosités de la plaie, assurant ainsi une parfaite antisepsie.

On cherche à estimer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction (1).

Pour cela, on introduit 20 g de diiode en cristaux dans un calorimètre de grand volume, puis on y ajoute 5 mL d'essence de térébenthine, supposée être du pinène pur.

Les réactifs sont introduits à  $\theta_i = 20^\circ\text{C}$ . À la fin de l'expérience, tout le diiode en excès est sous forme vapeur et la température du milieu réactionnel est  $\theta_f = 185^\circ\text{C}$ . On suppose l'évolution isobare.

**Q16.** Calculer la quantité de matière initiale en pinène  $n_p$  et la quantité de matière en diiode en excès  $n_{\text{I}_2\text{ex}}$  une fois tout le pinène consommé.

**Q17.** En négligeant les capacités thermiques du calorimètre et du produit formé  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{I}_2$ , exprimer  $\Delta_r H^\circ$  en fonction des données. Calculer sa valeur. Commenter son signe.

## II- Les filtres solaires

### II.1 Les filtres solaires inorganiques

Des pigments à structure nano-particulaire, tels que le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ou l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$ , sont utilisés comme filtres inorganiques anti UV dans les crèmes solaires. Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallographiques : l'anatase, la brookite et le rutile, de masses volumiques respectives  $3880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $4120 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $4260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

On fait l'analyse cristallographique d'un échantillon de dioxyde de titane entrant dans la composition d'une crème solaire. Une expérience de diffraction de rayons X a permis de déterminer que la structure cristalline correspond à la maille parallélépipédique représentée en **figure 10**, avec pour paramètres de maille  $a = 459 \text{ pm}$  et  $b = 296 \text{ pm}$  (on rappelle que  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ).

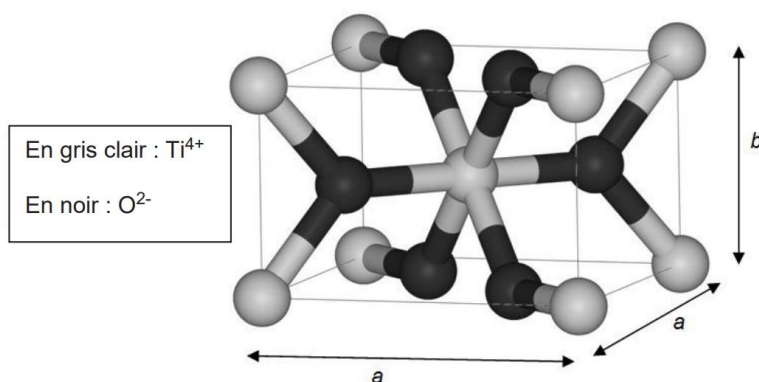


Figure 10 - Maille parallélépipédique d'une forme cristallographique de  $\text{TiO}_2$

**Q36.** Combien de motifs  $\text{TiO}_2$  la maille représentée contient-elle ?

**Q37.** Identifier la forme cristallographique de cet échantillon parmi les trois formes proposées. On rappelle la valeur du nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### II.2 Des anti-oxydants dans les crèmes solaires

**Données :**

Couple d'oxydoréduction	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{I}_2 / \text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Potentiel standard $E^\circ$ (en V)	0,13	0,54	0,08

Un anti-oxydant est une substance réductrice qui défend les cellules contre les molécules instables nommées radicaux libres générées par l'action des rayonnements UV.

La vitamine E (ou  $\alpha$ -tocophérol, de formule brute  $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ) et la vitamine C (ou acide ascorbique, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) sont de puissants antioxydants : en neutralisant les radicaux libres, ces molécules contribuent à protéger la peau d'un vieillissement prématuré et à lutter efficacement contre l'apparition de mélanomes.

On propose d'étudier le titrage iodométrique de l'acide ascorbique contenu dans une poudre (p) intervenant comme matière première dans la fabrication d'une crème solaire.

Pour ce faire, on prépare les trois solutions ci-dessous :

- une solution (a) obtenue par dissolution de 500 mg de (p) dans 100 mL d'eau ;
- une solution (i) obtenue par dissolution de 1,250 g de cristaux de diiode dans 100 mL d'eau ;
- une solution (t) obtenue par dissolution de 1,500 g de cristaux de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dans 100 mL d'eau.

Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_a = 20,0$  mL de solution (a). On note  $n_a$  la quantité d'acide ascorbique inconnue contenue dans ce prélèvement. On verse ensuite un volume  $V_i = 30,0$  mL de solution (i).

L'erlenmeyer est bouché, le mélange est agité puis laissé au repos pendant 15 min.

On dose ensuite le diiode en excès par la solution (t). Le volume obtenu à l'équivalence est égal à  $V_t = 19,4$  mL.

**Q39.** Calculer les concentrations en quantité de matière  $C_i$  et  $C_t$  des solutions (i) et (t) en diiode et en ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Q40.** Écrire l'équation bilan de la réaction (supposée totale) se produisant dans l'erlenmeyer avant l'étape de dosage, puis écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

**Q41.** Exprimer  $n_a$  en fonction de  $C_i$ ,  $V_i$ ,  $C_t$  et de  $V_t$ .

**Q42.** Déterminer le degré de pureté de (p) défini par la fraction massique de (p) en acide ascorbique.

### III- La levure chimique

En pâtisserie, on utilise souvent de la levure chimique (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ .

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :

- \* 4 g d'amidon ;
- \*  $m_d$  g de diphosphate disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
- \*  $m_b$  g de bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Le **tableau 2** donne les noms des ions utiles dans cette partie.

ions	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
nom des ions	dihydrogénéodiphosphate	monohydrogénéodiphosphate	diphosphate	hydrogénéocarbonate	carbonate

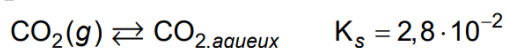
**Tableau 2** - Noms des ions diphosphates et carbonates

**Données à 25 °C :**

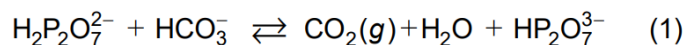
Couples acido-basiques	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{CO}_{2,\text{aqueux}} / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
pKa	$\text{pKa}_1 = 6,7$	$\text{pKa}_2 = 9,3$	$\text{pKa}_3 = 6,3$	$\text{pKa}_4 = 10,3$

**Tableau 3** - Couples acido-basiques et leur pKa

Équilibre de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau et sa constante d'équilibre :



On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion dihydrogénodiphosphate  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  :



**Q27.** En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de  $K_{a1}$ ,  $K_{a3}$  et de  $K_s$ , la constante d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

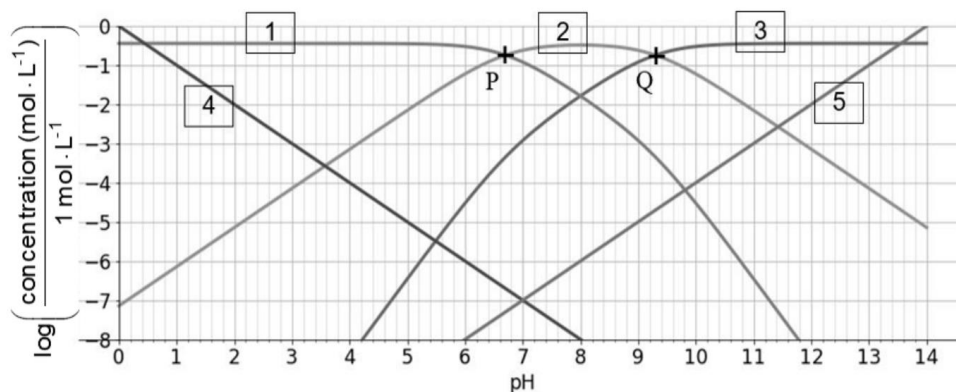
Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de  $\text{CO}_2$ . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure "aérienne" et dilatée : c'est la "levée".

**Q28.** On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses  $m_d$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $m_b$  de  $\text{NaHCO}_3$  contenues dans le sachet pour assurer la stœchiométrie de la réaction (1).

**Q29.** Quel volume de  $\text{CO}_2$  un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtisseries que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  en fonction du pH, dans une solution de concentration totale  $C_p$  en espèces phosphorées. La valeur numérique de  $C_p$  a été choisie pour correspondre à la situation de la question **Q31**.



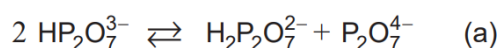
**Figure 8** - Diagramme pour les espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

**Q30. a)** Pour chaque numéro de courbe de la **figure 8**, attribuer l'espèce correspondante.

**b)** Déterminer  $C_p$  par lecture sur le diagramme.

**c)** Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

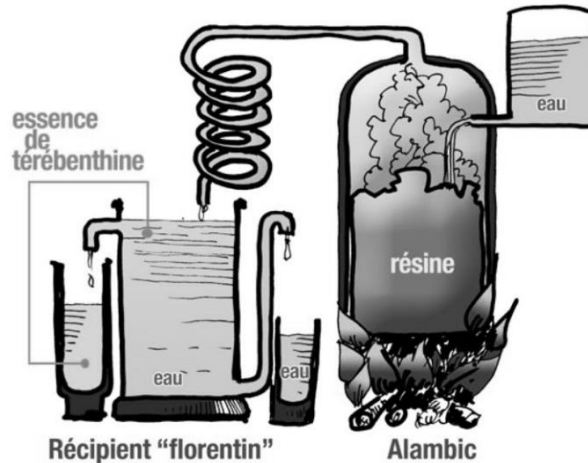
**Q31.** On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture en **figure 8**, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :





#### IV- Obtention d'essence de térébenthine par hydrodistillation

Pour récupérer la térébenthine, on procède par hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur) (**figure 4**) : de l'eau pure est ajoutée à la gemme dans un alambic et le tout est porté à ébullition. Les vapeurs d'eau obtenues entraînent avec elles des vapeurs de pinène, ce qui donne un mélange gazeux de composition déterminée. Ce mélange passe alors dans le serpentin où il se refroidit et se condense. Le condensat est récupéré dans un récipient, appelé " florentin ". L'eau et le pinène liquides étant non miscibles, l'essence de térébenthine surnage au dessus de l'eau, ce qui permet sa récupération. Le résidu de distillation au fond de l'alambic donne le brai et la colophane.



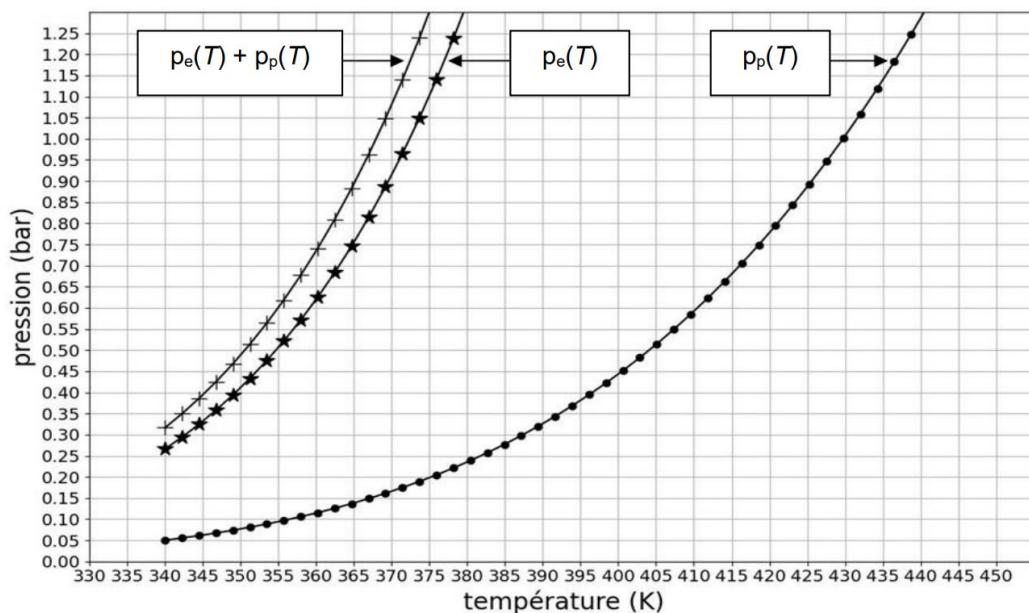
**Figure 4** - Schéma d'une hydrodistillation (<https://www.centreculturedupaysdorthe.com>)

**Q10.** Dessiner l'allure du diagramme des phases ( $p, T$ ) de l'eau pure. Nommer et mentionner deux points particuliers sur ce diagramme et indiquer les domaines solide, liquide et gazeux.

**Q11.** La pression de vapeur saturante du pinène pur à 20 °C est  $p_p(293) = 430 \text{ Pa}$ .

En considérant le modèle de gaz parfait pour les espèces gazeuses, établir s'il est dangereux de travailler dans un local à 20 °C dans lequel de l'essence de térébenthine se trouverait à l'équilibre de vaporisation, sachant que la teneur limite à ne pas dépasser est de 5 g de pinène par mètre cube d'air.

On donne en **figure 5** les courbes représentatives des pressions de vapeur saturante  $p_e(T)$  et  $p_p(T)$  des équilibres de vaporisation de l'eau pure et du pinène pur en fonction de la température  $T$ . La troisième courbe correspond à la somme  $p_e(T) + p_p(T)$ . On fera les lectures adéquates sur ces courbes pour répondre aux questions **Q12** à **Q15**.



**Figure 5** - Courbes des pressions de vapeur saturante en fonction de la température

- Q12.** À quelle température faudrait-il chauffer du pinène pur pour le porter à ébullition sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  ?
- Q13.** Toujours sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , donner la valeur de la température d'ébullition du mélange d'hydrodistillation dans l'alambic, sachant que les pressions partielles de l'eau et du pinène dans la phase vapeur sont égales à leurs pressions de vapeur saturante pure.
- Q14.** Quelles sont, dans ce cas, les valeurs des pressions partielles en eau et en pinène ?
- Q15.** Déduire la masse d'eau nécessaire pour produire 1 kg de pinène.